水, エーテルにて洗ひ, アルコホルより再結晶せり. 微黄色稜柱晶にしてクロロフォルム, ベンツォールに僅に, メチールアルコホルに可なり溶解す. 合成品と同様 175-176° に熔融す(混融法に依る).

物質	0.1030g	N ₂ 8.6cc(24°, 61mm)	N% 9.33
理論數	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ N ₂		N% 9.33

d-ノルイソエフェドリン *p*-ニトロ安息香酸エステル(IV)

上記誘導體の溫酒精飽和溶液に略々同容量の濃鹽酸を和して煮沸せしに少時にして針狀をなせるエステル鹽基の鹽酸鹽を晶出せり. 濾取しエーテルを以て洗ひ酒精より再結晶せり. 殆ど無色の結晶にして 246° に熔融分解す(實驗數 Cl 10.1 理論數 Cl 10.3%). 水溶液にアモニア水を加ふれば濁濁の後, 微黄色稜柱晶を析出す. 之を酒精より再結晶せしものは 199.5° に熔融し *p*-ニトロベンツォイル *d*-ノルイソエフェドリンの一致す. エステル鹽基の鹽酸鹽を過剰の濃鹽酸と數時煮沸したる後成績物を眞空蒸發に附し殘留物に水を加へて溶解する部分にアルカリを加へ, エーテルを以て浸出し. エーテルを溜去し殘留せし鹽基を稀硫酸にて中和し少しく蒸發して融點 290-291° の六角板晶, 硫酸 *d*-ノルイソエフェドリンを得たり. $[\alpha]_D^{25} = +40^\circ$, その收量は理論の約 90% に當れり(長井研究室)

文 獻

- 1) 第六報, 長井金尾本誌 **48** 卷, 845.
- 2) A. **470**, 171.
- 3) 1) 参照
- 4) 2) p. 172.
- 5) 本誌 **47** 卷, 116,
- 6) 2) p. 175.

シノメニンの構造研究補遺 (其二)

藥學博士 落 合 英 二
藥學士 箱 崎 幸 太

Beitrage zur konstitution des Sinomenins (II)

E. Ochiai u. K. Hakozaiki

I. シノメニン誘導體に對するブロムチヤンの反應

メチルシノメニン, ベンツォイルシノメニンにブロムチヤンを作用せしむれば容易に夫々 Cyan-nor の誘導體の組成に一致する物質を生ずる.

Cyannormethylsinomenin F.p. 245-46° $[\alpha]_D^{25} : + 39.31^\circ$

$C_{19}H_{22}O_4 \cdot N \cdot CN$

Cyannorbenzoylsinomenin F.p. 257° $[\alpha]_D^{25} : - 14.42^\circ$

$C_{18}H_{19}O_4 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot N \cdot CN$

兩者共に酸に不溶、之を稀酸にて鹼化せむとするも樹脂化して都合よき物質を與へず。

J. v. Braun は嘗て窒素に對し β - γ の位置に二重結合を有する環がブロムチヤンにより開裂すとの假説を呈出せしが近年清水辰太氏は(本誌 537, 942-50) N-メチルテトラヒドロイソヒノリンに對する ブロムチヤン反應研究の結果 N-チヤンテトラヒドロイソヒノリンを得 Braun の假説の成立せざる事を證明せり。

近藤 落合は(本誌 549)かねてシノメニンの二重結合がフェナントレン核の C_8 - C_{14} 即ち窒素に對し β - γ の位置に位す可き事を推定し最近後藤格次氏は C_7 - C_8 間に位すべき事を推定せり。

若し Brann の假説にして眞なりとせば余等の實驗の結果はシノメニンの二重結合は C_8 - C_{14} 間に位せざる事を斷定し得べきも 清水氏の實驗により その不可能なるを知る。

Braun は Dibenzoylapomorphin がブロムチヤンにより $C_{31}H_{22}O_4 \cdot N_2$ 或は $C_{32}H_{24}O_4 \cdot N_2$ (分析により區別する能はず)に相當する物質を得、氏は自己の説を支持する爲環狀開裂せる物質より HBr を失ひたるものと見る可き後式を支持し(B. 50, 43)其證據として反應成績體が不旋性なる事を指摘せり。

今上記二種のシノメニン誘導體と其等のノルチヤン化合物との旋光度を比較するにノルチヤン化合物に於て何れも著しく其左旋性を失ひたる事を知る。

CH_3 -Sinomenin $[\alpha]_D : - 44.12^\circ$

CN -Nor- CH_3 -Sinomenin $[\alpha]_D : + 39.31^\circ$

$\Delta = - 83.43^\circ$

C_6H_5CO -Sinomenin $[\alpha]_D : - 109.60^\circ$

CN -Ncr- C_6H_5CO -Sinomenin $[\alpha]_D : - 14.42^\circ$

$\Delta = - 95.88^\circ$

而して H. Meyer による $>N \cdot CH_3$ 基測定の結果は何れも約 4 個の CH_3 に相當する沃度銀を與へ判斷に苦しむ結果を示せり。

從つて現在の資料に於ては 之等の化合物が核開裂と HBr の分裂を伴ひたるも

のに非ずと断定する能はざるもおそらく清水氏の實驗の示すが如く窒素は單なる $>N\cdot CN$ 型にして旋光性の差は他の原因による影響と考ふるを適當なりと信ず。分析の結果又よく之れに一致す。

II. シノメニン, デヒドロシノメニンの還元就て

近藤落合はシノメニンの構造研究第3報(本誌 549)に於てシノメニン, デヒドロシノメニンのクレメンゼン還元により Desoxytetrahydrosinomenin を得それが Dihydrothebakodin の光學的反掌體なる事を確證し, 又デヒドロシノメニンのナトリウムアマルガム還元により Desmethoxydihydrosinomeninol を得それが Dihydrothebainol の反掌體なる事を決定し, 又シノメニンのナトリウムアマルガム還元により其異性體 Desmethoxydihydroisoinomeninol を得それが前者と Cis, Trans の關係にある可き事を推定せり。

其後, 後藤(格)鈴木(英)兩氏は余等の實驗を繰り返し(化 50, 423-33)シノメニンのクレメンゼン還元により β -Tetrahydrodesoxycodcin の反掌體を又デヒドロシノメニンのナトリウムアマルガム還元により Dihydrothebainon の反掌體 Desmethoxydihydrosinomenin を又シノメニンの同じ還元により其重積體 Bis-desmethoxydihydrosinomenin を得たる事を報じたり。

次で落合は本研究其一(本誌 46, 6, 556)に於て Speyer, Siebert の Dihydrothebakodin が Mannig, Löwenheim の Deshydroxytetrahydro-codein, Freund の β -Tetrahydrodesoxycodcin と全く同一物なる事を確かめ又 Desmethoxydihydrosinomenin が一種の還元中間成積體なる事を報じたりしが再び其實驗を繰り返し其結果を報告せむとす。

A. デヒドロシノメニンのナトリウムアマルガム還元

デヒドロシノメニンのナトリウムアマルガム還元は, その濃度性別時間等により其成績體を異にす。次表はデヒドロシノメニン 1g に對するアマルガム, 溶媒, 時間及び反應成績體の恒数を示す。

	還元ニ要スル H_2O	NaHg	醋酸	時間	融點	$[\alpha]$	結晶形	$-CH_3J$	結晶形 ($-CH_3J$)	$[\alpha]$ ($-CH_3J$)	Semicarbazone
Phenol A	2% NaOH-L 10cc	5% 7g	-	10-24	140	+59.17°	柱狀	115° aus H_2O	菊花狀柱狀	—	235°
Phenol B	aqua desti 6cc	3% 20-50	-	84-60	138	+45.08°	菱形	268° -272°	紡錘形	+23.9°	—
Phenol C	20-30 cc	80-300	-	15-88	158	+12.32°	短柱狀	221-4°	柱狀	2.6 + +14.2°	—
Phenol D	20-30 cc	90-300	常に酸性	1.5-2.0	158	+9.9°	菊花狀柱狀	221-4°	三角形及五角形	-4.2 - -8.68°	—

Phenol A は後藤氏の記載する Demethoxydihydrosinomenin に一致する事明かなり。

Phenol B は近藤, 落合の Desmethoxydihydrosinomeninol なる事明かにして余等は之をアセトンより紡錘状に析出する F.p. 138° の結晶となす事を得たり。本物質を結晶状態に於て Speyer, Siebert の Dihydrothebainol と比較して兩者の性質よく一致する事を確かむるを得たり。

Des-OCH₃-2H-Sinomeninol

C₁₈H₂₅NO₃ · 1/2 H₂O

F.p. 138° (發泡)

[α]_D²⁵: + 45.08°

Jodmethylat F.p. 268-72°

[α]_D²⁹: + 23.9°

Dihydrothebainol

C₁₈H₂₅NO₃ · 1/2 H₂O

F.p. 135-44° (發泡)

[α]_D²⁵: -46.2°

Jodmethylat F.p. 278°

[α]_D²⁹: -24.25°

Demethoxydihydrosinomenin を更にナトリウムアマルガム及び水にて還元すれば F.p. 138° の Des-OCH₃-2H-Sinomeninol を生じ前者が還元の間中成績體に外ならざる事を證するを得たり。

Phenol D は C₁₈H₂₅NO₃ · 1/2 H₂O なる組成を有する柱晶にして F.p. 158° (發泡せず) 之にセミカルバチドを作用せしむる變化なくヨードメチラートは 221-24° に熔融する柱晶なり。微に右旋性なるも ([α]_D²⁵: + 9.9°) ヨードメチラートは微に左旋性 ([α]_D: -4.21—-16.39°) なり。即ち Phenol D は Des-OCH₃-2H-Sinomeninol の異性體にして兩者を混融すれば融點 125° に降下す。

Phenol C は融點組成, ヨードメチラートの融點全く Phenol B と同一にして混融によつて差異を認むる能はず。然もヨードメチラートの旋光性は [α]_D: + 14.22° — ± 0 を往來して一定せず。

B. シノメニンのナトリウムアマルガムによる還元。

シノメニンをデヒドロシノメニンの同じ還元に於けると同様濃度, 性別時間を種々の條件に於て還元すれば其結果又之に對應して變化す。

Phenol B に對應して得らるるものは, 後藤氏の Bis-demethoxydihydrosinomenin に一致する Z.p. 305° の物質及び F.p. 138° の Des-CH₃O-2H-Sinomeninol なり。

Phenol C に對應して得らるるものは Z.p. 180-220° の無晶形物質及び F.p. 156-57° の柱晶を生ず。前者は先に近藤, 落合の記載する Des-OCH₃-2H-Isosinomeninol と同一物にして分子量測定の結果二倍の分子量を有する事を知り得たり。後者は Phenol C と全く同一物にして混融するも變化なくヨードメチラート又 F.p. 221-24° を示す。

Phenol D に對應して得らるるものは F.p. 156-58° の柱晶一種にして重分子量のものを生ぜず。Phenol D と全く同一物なる事を知る。

シノメニンを濃厚なる稀醋酸液に於て, ナトリウムアマルガムにて還元すれば

F.p. 122° (発泡) のフェノール性針晶を生ず $[\alpha]_D^{25}$: -40.99° F.p. 267° のヨードメチラート ($[\alpha]_D^{25}$: -55.20°) を生ず. 之を Dihydrothebainol 或は其ヨードメチラートと混融するも全く別種なる事を示す. 本物質は倍分子量を有し $(C_{18}H_{24}NO_3)_2 \cdot H_2O$ なる組成を有す. (Phenol F.).

C. シノメニンのクレメンゼン還元.

シノメニンをクレメンゼン還元に付し. Desmethoxytetrahydro-sinomenin を除去したる母液よりフェノール性物質を回収するに少量の F.p. 138° の柱晶を生ず. 本物質は Des-OCH₃-2H-Sinomoninol と全く同一物にしてヨードメチラート又 F.p. 265-72° なる事を知る.

D. シノメニンの Tafel 氏電解還元.

既にのべたるが如く Desoxytetrahydro-sinomenin が Dihydro-thebakodin の反掌體なる以上 Dihydrothebainon の Tafel 電解還元によつて Dihydrothebakodin を生ずると同様に Desoxytetrahydro-sinomenin ノシノメニン或はデヒドロシノメニンの同じ還元によつて生成せらる可きなり.

シノメニンを Tafel 氏電解還元に付するに Desoxytetrahydro-sinomenin の傍ら少量のフェノール性物質を生ず. 後者は F.p. 156-58° の柱晶にして $C_{18}H_{25}NO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ なる組成を有す. 鹽化鐵に暗綠色, 苛性アルカリに可溶. F.p. 221-24° のヨードメチラートを生じ其性質全く Phenol D に一致し, 混融によつて兩者を區別する能はず. 然もヨードメチラートは全く不旋性なり. (Phenol E).

上記の還元の結果を綜合して表示すれば次の如し.

Phenol C. D. E. は何れも $C_{18}H_{25}NO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ なる組成を有するフェノールにしてケトン基を有せず. 同一の融點(F.p. 158°)を有し. ヨードメチラート又同一の融點(F.p. 221-24°)を示す. 而して此等相互の混融又變化なし. 唯 Phenol C のヨードメチラートは不旋性乃至微に右旋性. D のそれは微に左旋性. E のそれは

不旋性なり。然かも此等の旋光度は一定ならずアマルガムの量、反應所要時間性別等により零を基準として左右せらるるものの如し。下表はデヒドロシノメニン 0.5g に對する各試薬の量、時間及びヨードメチラートの旋光度を示す。

	3%Na-Hg	時 間	CH ₃ COOH	CH ₃ J.F.P.	[α] ^D
Phenol C.	80g	40st.		223°	+ 4.22°
	150g	88st.		222°	+ 11.19°
	50g	23st.		221°	+ 2.66°
	40g	15st.		224°	± 0
Phenol E.	Tafel 還 元			224°	± 0
Phenol D.	170g	1.5st.	常 に 酸 性	223°	- 4.21°
	155g	1.5st.		221°	- 5.86°
	150g	2st.		223°	- 7.69°
	45g	2st.		224°	- 8.68°

此等の事情を考ふるにおそらく此三個の Phenol は同一物にて左旋性ヨードメチラートを作るを原則とし、反應の狀況による立體的變移により左右せらるるものと思ふなり。

既に述べたるが如く Desoxytetrahydrosinomenin は Speyer, Siebert の Dihydrothebakodin (B. **54**, 1519) の光學的反掌體なり。落合は本研究其一に於て(本誌 **49**, 556-65) Dihydrothebakodin が Mannig, Löwenheim の Dehydroxytetrahydrocodein (Ar. **253**, 310), Freund の β -Tetrahydrodesoxykodein と全く同一物にして苛性アルカリ溶液に對する特殊の性質を有するため Speyer, Siebert 及び Mannig, Löwenheim は之を非フェノール性とし、Freund は之をフェノール性と結論せる事を述べたり。

余は此一個の OH 基がアルコール性なりやフェノール性なりを決定せむとし、原料の關係上シノメニンを出發點として次の階程に従つて之を解決する事を得たり。

シノメニンのフェノール OH 基をメチル化してメチルシノメニンとなし、之を接觸還元すれば一分子の水素を吸収してデヒドロメチルシノメニンとなる。

デヒドロメチルシノメニンは舍利別狀にして、結晶せざれども鹽酸鹽は水より柱狀に析出し 150° に發泡しつつ熔融す。 $[\alpha]_D^{25}$: +35.05° 二分子の結晶水を有し C₂₀H₂₇NO₄HCl·2H₂O なる組成を有す。ケトン基を保持し、F.p. 220° (發泡)のセミカルバツォーンを形成す。

次に Desoxytetrahydrosinomenin をアルカリ性ジメチル硫酸と處理し、沃度加里を加ふれば $C_{18}H_{24}NO \cdot OCH_2CH_3J$ に相當する柱晶析出し來る。257-59° に發泡しつつ熔融す。之を前記のヨードメチラートと混融するも變化なく、又 Desoxytetrahydrosinomenin-jodmethylat と混融すれば F.p. 246° に降下す。

$$\begin{array}{c} \text{Sinomenin} \xrightarrow{\text{PdH}} 2\text{H-Sinomenin} \xrightarrow{\text{Clem.H}} \text{Desoxy-4H-Sinomenin} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{P}_2\text{S}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{KJ}} \text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{CH}_3\text{J} \text{ F.p. } 257-59^\circ \\ \text{CH}_3\text{-Sinomenin} \xrightarrow{\text{PdH}} 2\text{H-CH}_3\text{-Sinomenin} \xrightarrow{\text{Clem.H}} \text{Desoxy-4H-Sinomenin-CH}_3\text{-\u00c4ther} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{J}} \end{array}$$

今 Phenol B C D E を夫々クレメンゼン還元に付すれば常に Desoxytetrahydro-sinomenin を生ず。故に若し之等 フェノールがクレメンゼン還元に於て相互の空間的位置を變ぜずと假定せば兩者の差異は C₆ の位置に存在する第二級アルコールに起因すると考へざる可からず。

環状ケトンが還元してアルコールに變ずる際、異性體を生ずる事は既に知らるる處なり。

Willstätter はトロピノンの還元によつて生ずる二つの互に異性なるトロピン及び Ψ -トロピン間の關係を第二級アルコール OH 基のトロパン核に對する幾何學的異性即ち互にシス、トランスの關係にあるものとしてよく説明するを得たりしが同様の關係が此場に成立し、第二級アルコールのヒドロベンツォール核に對する幾何學的異性によつて生ずるものと考えざるを得べし。此意味に於て余は F.p. 158° のフェノールを Ψ -Des-OCH₃-2H-Sinomeninol と命名せむとす。唯現在の所にては兩異性體相互間の變移を證明する能はず、之を今後の研究に保留せむとするものなり。

次に Des-OCH₃-2H-Iso-sinomeninol は後藤氏が發見したるが如く重分子量なる事明かにして且つ又シノメニン、デヒドロシノメニンの同じ還元により上記二種の異性體を得たるを以て先に余等が推定せるが如くシノメニンの二重結合が接觸還元とアマルガム還元により水素付加の方向を異にする結果 Cis, Trans 異性體を生じたりとする假説はあやまりなる事を知る。又 F.p. 122° の重分子量フェノールはおそらく Ψ -Des-OCH₃-2H-Sinomeninol の二分子結合せるものにして Des-OCH₃-2H-Isosinomeninol と對立するものにあらざるか。

III. α -Tetrahydrodesoxycodein に就て。

Freund は Kodein の還元成績體中に β -Tetrahydrodesoxycodein と α -Tetrahydrodesoxycodein なる二種の異性體存在する事を報ぜり (J. pr.Ch. 2 **101**, 26)

α -Tetrahydrodesoxycodein は 1. Desoxycodein α -Chlorcodid のナトリウムアルコール還元 2. Desoxycodein, α -Chlorcodid, Chlordihydrocodid の電解還元によつて生ずる Dihydrodesoxycodein のパラジウム水素による接觸還元 3. α -Chlorcodid の接觸還元によつて得らるる無晶形 Dihydrodesoxycodein の電解還元によつて生ずると云ふ。

余は Freund の記載に従ひ無晶形 Dihydrodesoxycodein を作り (J. pr. Ch. **101**, 36) 之を Tafel の還元に付したるに Freund の記載に反しアセトンにより板状 F. p.

149–51° (發泡)の結晶を得たり。之を β -4H-Desoxycodein と混融するも變化なく又 F.p. 250–51° の針狀沃度水素酸鹽を作ることを知れり。

次に Desoxycodein を Knorr, Wäntig(B. 40.3860)の處方に従ひ過剰のナトリウムアルコールにて還元するにアセトンより板狀に析出する F.p. 132° の結晶を得たり。本物質は Freund の α -4H-desoxy-codein に一致するものなり。之を β -4H-desoxycodein と混融すれば約 128° に發泡しつつ熔融し。別種のものたることを知る。然るに本物質をバラヂウム水素にて還元すれば一分子の水素を吸収して β -4H-Desoxycodein となる。即ち本物質は Freund の考へたるが如く Tetrahydro-desoxycodein にあらずして Knorr Wäntig が始めに考へたるが如く Dihydrodesoxycodein の一つの異性體なることを知る。

次に余は Desoxycodein, α -Chlorcodid を出發點として Freund の記載に従ひ電解還元を試みたるに前二者よりは Dihydrodesoxycodein の記載に一致する F.p. 118–20° (發泡)の板晶を得たるも後者は比較的還元に抵抗し Freund の記載に一致するものを得る能はず。

Dihydrodesoxycodein をバラヂウム水素にて接觸還元するに F.p. 132° の α -Tetrahydro 鹽基を生ぜずかへつて β -Tetrahydro 鹽基を生ずる事を知る。

之を要するに余等の實驗せる所によれば Freund の記載する α -Tetrahydrodesoxycodein は Freund の處方によつては成生せざるが如く、種々の還元は結局 β -Tetrahydrodesoxycodein 唯一種を誘導する事を知る。蓋し Robinson-Gulland 及び Schöpf の Kodein 式によれば Freund の處方による還元法により二種の Desoxytetrahydrocodien を得る事は考へ難き所なりとす。

余等は此處に於て β -Tetrahydrodesoxycodein, Dehydroxytetra-hydrocodein, Dihydrothebakodin 等の名稱を以て表はさるる物質に便宜上 Dihydrothebainan なる名稱を與へ其骨格に次の數字を與へて其誘導體を區別せむとす。

從て Desoxytetrahydrosinomenin は d-Dihydrothebainan, Dihydrothebainon は 6-Ketohydrothebainan De-OCH₃-2H-Sinomenin は α -6-Keto-Dihydrothebainan, Dihydrooxythebacodin は 14-Oxydihydrothebainan, Dihydrothebainol は 6-Oxydihydrothebainan Des-OCH₃-2H-Sinomeninol は α -6-oxydihydrothebainan, Ψ -Des-OCH₃-2H-Sinomeninol は Ψ - α -6-Oxydihydrothebainan なり。

終りに臨み恩師近藤教授の御指導を謹謝す。

昭和五年二月十四日認む

實 驗 之 部

Cyannorbenzoylsinomenin.

Benzoylsinomenin 1g を少量のクロロホルムに溶かしブromチン 0.8g を加へ加温反應せしむ. クロロホルムを溜去エーテルにて温浸し不溶性残渣をアルコールにて再結晶す.

融點 $257^{\circ}(254^{\circ})$ にて收縮)

比旋光度 クロロホルム溶液

$C = 0.8670$ $l = 2d.m.$ $t = 14^{\circ}$ $\alpha = -0.25^{\circ}$

$[\alpha]_D^{14} = -14.42^{\circ}$

分析

物 質	0.1386g	CO ₂ : 0.3466	H ₂ O: 0.0714	C; 88.23	H: 5.76
„	0.1614g	N ₂ : 88cc	742.5mm. 22°		N: 5.04
„	0.1220g	AgJ: (OCH ₃): 0.1274g		AgJ (CH ₃): 0.2302g	
		CH ₃ O: 13.8		CH ₃ : 12.17	

C₁₈H₁₉O₄N.CN.COC₆H₅ として

理論數 C: 68.69 H: 5.23 N: 6.17 2CH₃O: 13.96 CH₃: O

實驗數 C: 68.23 H: 5.76 N: 5.04 CH₃O: 13.8 CH₃: 12.17

Cyanormethylsinomenin.

メチルシノメニン 1g を少量のクロロホルムに溶かし、之にブromチャン 0.4g を加へ 10 分間水溶上に加温す. クロロホルムを溜去し残渣を充分エーテルにて温浸しブromチャンを去り不溶解性部分をアセトンより再結晶す. 融點 $245-46^{\circ}$.

酸に不溶 ハロゲンを有せず.

比旋光度 クロロホルム溶液

$C = 0.8650$ $l = 2dm$ $t = 14^{\circ}$ $\alpha = +0.68^{\circ}$

$[\alpha]_D^{14} = +39.31^{\circ}$

分析

物 質	0.1974g	AgJ: 0.3860g	CH ₃ O: 25.84
物 質	0.1133g	AgJ: 0.2729g	CH ₃ : 15.65
„	0.1126g	CO ₂ : 0.2778g H ₂ O: 0.0651g	C: 67.31% H: 6.46%
物 質	0.1161g	N ₂ : 9.0cc 739.5mm. 22°	N: 8.5%

C₁₉H₂₂NO₄CN として

理論數 C: 67.76 H: 6.26 N: 7.91 CO₃O: 26.3 CH₃: O

實驗數 C: 67.31 H: 6.46 N: 8.5 CH₃O: 25.84 CH₃: 15.65

分子量測定 Rast 氏法による.

物 質 0.0250g Kampher: 0.2018 $\Delta = 15^{\circ}$ M = 320.4

C₁₉H₂₂NO₄CN として

M = 354

Dihydrosinomenin

比旋光度 エチルアルコール溶液

1) F.p. 199° (發泡)

 $C = 1.034 \quad l = 1\text{dm.} \quad t = 23^\circ \quad \alpha = + 0.88^\circ$
 $[\alpha]_D^{23} = + 85.11^\circ$

2) F.p. 192°

 $C = 1.044 \quad l = 1\text{dm.} \quad t = 23^\circ \quad \alpha = + 0.84^\circ$
 $[\alpha]_D^{23} = + 80.46^\circ$

3) F.p. 195°

 $C = 1.055 \quad l = 1\text{dm.} \quad t = 27^\circ \quad \alpha = + 0.85^\circ$
 $[\alpha]_D^{27} = + 80.56^\circ$

Dihydrosinomenin のナトリウムアマルガム還元

A. 後藤氏の處方に従つて作る. (化.[5], 7, 423)

菊花狀柱晶 F. ca. 140°

セミカルバツォーン F. 235 u. Z.

B. 近藤落合の處方に従つて作る. (本誌 538, 1027)

アセトン結晶性に析出す、菱形 F.p. 138°

比旋光度 エチルアルコール溶液

 $C = 1.198 \quad l = 1\text{dm.} \quad \alpha = + 0.54^\circ \quad t = 23^\circ$
 $[\alpha]_D^{23} = + 45.08^\circ$

分析

物質 0.1335g CO_2 : 0.3402g H_2O : 0.1019g C: 69.5% H: 8.53% $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として C: 69.2% H: 8.39%

110-105° に乾燥(真空中)

物質 0.1090g H_2O : 0.0032g H_2O : 2.93% $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ として H_2O : 2.88%物質 0.1809g CO_2 : 0.4711g H_2O : 0.1374g C: 71.06% H: 8.55% $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ として C: 71.24 H: 8.31%

沃度メチラート F.p. 268-72° u. Z.

C. Dihydrosinomenin 1g を水 20-30cc に浮遊せしめ常に振盪しつつ 3% ナトリウムアマルガム 90g を 2 日間に加ふ. 後鹽酸々性となし炭酸ソーダにて鹽基を析出せしめ、エーテルに取り エーテル残渣をアセトンより再結晶す. 短柱狀. 少々多量の水に溶解す. 151° に收縮し 156° にて完全に熔融す. 鹽化鐵に暗綠色を呈し苛性加里に溶解す.

比旋光度 メチルアルコール溶液

 $C = 1.136 \quad l = 1\text{dm.} \quad \alpha = + 0.14^\circ \quad t = 23^\circ$

$$[\alpha]_D^{23} = +12.32^\circ$$

分析

物質 0.1316g CO₂: 0.3364g H₂O: 1.002g C: 69.71% H: 8.52%
 C₁₈H₂₅NO₃ 1/2 H₂O として C: 69.20% H: 8.39%

分析 110-05° に乾燥

物質 0.1250 CO₂: 0.3364g H₂O: 0.0977 C: 71.02 H: 8.74
 C₁₈H₂₅NO₃ として C: 71.24 H: 8.31

分子量測定 ラスト氏法による.

物質 0.0072g Kampher 0.0523g Δ = 15° M = 367.1
 C₁₈H₂₅NO₃ として理論数 M = 303.2

沃度メチラート, アセトンメチルアルコールより柱状に析出す. F.p. 221-24°.

比旋光度 溶媒メチルアルコール

数回の還元によつて得たる鹽基(F.p. 156°)のヨードメチラート, F.p. 221-24° のもの数回の實驗に於て一定の比旋光度を示さず.

- 1) C = 1.205 l = 1dm. t = 23° α = ± 0?
- 2) C = 1.127 l = 1dm t = 23.5° α = + 0.03°
 $[\alpha]_D^{23.5} = +2.66^\circ$
- 3) C = 1.414 l = 1dm. t = 27° α = + 0.2°
 $[\alpha]_D^{27} = +14.24^\circ$
- 4) C = 1.55 l = 1dm t = 24° α = + 0.17°
 $[\alpha]_D^{24} = +11.19^\circ$

セミカルバチッドに對する作用

物質 0.5g を 10%醋酸 5cc に溶かし鹽酸セミカルバチット 0.5g 醋酸ソーダ 0.5g を加へ 80° に 5 分間保ち放置す. 鹽基を炭酸加里にて析出せしめアセトンより再結晶す. F.p. 156° 鹽基と混融するも變化なし. 沃度メチラート又然り.

D. C の還元と全く同様に操作す. 但し常に醋酸酸性に保す. 菊花状に集積する柱状結晶を得 151° に收縮し, 158° に完全に溶融す. (發泡せず)

比旋光度 溶媒エチルアルコール

$$C = 1.515 \quad l = 1dm \quad t = 23^\circ \quad \alpha = + 0.15^\circ$$

$$[\alpha]_D^{23} = + 9.9^\circ$$

分析 80° に乾燥

物質 0.1444g CO₂: 0.3640g H₂O: 0.1113g C: 68.75% H: 8.62%
 C₁₈H₂₅NO₃ 1/2 H₂O として C: 69.2% H: 8.39%

分析 110° に乾燥

物質 0.1434g CO₂: 0.3733g H₂O: 0.1052 C: 71.00% H: 8.21%
 C₁₈H₂₅NO₃ として C: 71.24% H: 8.31%

分子量測定 Rast 氏法による

物質 0.0104g Kampher 0.0430g $\Delta = 26^\circ$ $M = 360.1$
 $C_{18}H_{23}NO_3$ として $M = 303.2$

之を C. によりて得たる鹽基と混融するに 1° 或は 0.5° の降下又時には全く降下せざる事あり.

セミカルバチットに対する作用.

C の鹽基と全く同様に作用せしむ. 析出したる鹽基アセトンより再結晶するに 151° に收縮 158° に完全に熔融し原鹽基と混融するも變化なし. 沃度メチラート又然り.

ヨードメチラート アセトン, メチルアルコールより柱狀に析出し, F.p. $221-24^\circ$
 比旋光度 溶媒メチルアルコール.

數回の還元によりて得たる(鹽基(F.p. 158°))のヨードメチラート(F.p. $221-24^\circ$)
 につき一定値を示さず.

1) C = 1.898	$l = 1\text{dm}$	$t = 32^\circ$	$\alpha = -0.08^\circ$
$[\alpha]_D^{32} = -4.21^\circ$			
2) C = 2.074	$l = 1\text{dm}$	$t = 32^\circ$	$\alpha = -0.12^\circ$
$[\alpha]_D^{32} = -5.86^\circ$			
3) C = 2.079	$l = 1\text{dm}$	$t = 32^\circ$	$\alpha = -0.16^\circ$
$[\alpha]_D^{32} = -7.69^\circ$			
4) C = 2.545	$l = 1\text{dm}$	$t = 25^\circ$	$\alpha = -0.22^\circ$
$[\alpha]_D^{25} = -8.63^\circ$			

之を F.p. 138° (發泡)の鹽基と混融すれば 125° に熔融す.

E. A. によりて得たる體基を更にナトリウムアマルガムを加へて還元を續け鹽基を遊離すればアセトンより柱狀に析出し. F.p. 138° . ヨードメチラート F.p. $268-72^\circ$ を示し, B. によりて得たるものと混融するも變化なし.

シノメニンのナトリウムアマルガムによる還元

F. Dihydrosinomenin の同じ還元 A の場合と同様に還元す. 但し最後の反應液を 5 倍に薄め鹽化アンモンにて鹽基を析出せしむ. 之を濾別しアセトンより再結晶すれば 303° に發泡分解す.

濾液をエーテルにて充分振りエーテル殘渣をアセトンより再結晶すれば 138° に發泡熔融する結晶を得. 沃度メチラートは柱晶 $265-70^\circ$ に發泡熔融す.

之を Desmethoxydihydrosinomeninol と混融するに變化なく, 沃度メチラート又然り.

G. Dihydrosinomenin の同じ還元 C) のと全く同様に處理す.

前述 F) の場合と同様に處理し, Z.p. $180-20^\circ$ の物質及びエーテル溶液より

F.p. 156-57。(ヨードメチラート F.p. 221-4°)を得たり。

後者はC結晶性鹽基と混融するも變化なし。沃度メチラート又然り。

比旋光度 溶媒メチルアルコール。

a) 遊離鹽基

$$C = 2.247 \quad l = 1\text{dm} \quad \alpha_D^{25} = + 0.25^\circ$$

$$[\alpha]_D^{25} = + 11.13^\circ$$

b. ヨードメチラート

$$C = 1.682 \quad l = 1\text{dm} \quad \alpha_D^{25} = + 0.02^\circ$$

$$[\alpha]_D^{25} = + 1.19^\circ$$

Z.p. 180-220 の物質

比旋光度

$$C = 0.5025 \quad l = 2\text{dm} \quad \alpha_D^{16} = - 0.2166$$

$$[\alpha]_D^{16} = - 21.55^\circ$$

分子量測定

a). Landsberger 氏法 溶媒アセトン K = 22.7

$$\text{物質 } 0.1171\text{g} \quad \text{Vol} = 30\text{cc} \quad \Delta = 0.015^\circ \quad M = 590.8$$

b). Rast 氏法

$$\text{物質 } 0.0261\text{g} \quad \text{Kampher } 0.0974\text{g} \quad \Delta = 18^\circ \quad M = 595.5^\circ$$

$$(C_{18}H_{25}NO_3)_2 \text{ として理論数} \quad M = 606.4$$

H) Dihydrosinomenin の同じ還元 D) と全く同様に處理す。此場合重分子量のものを生ぜず。析出せる鹽基をアセトンより再結晶すれば F.p. 156-8° の柱晶を生ず。沃度メチラート F.p. 221-24° 之を D) の還元成績體と混融するに變化なし。ヨードメチラート又然り。

比旋光度(ヨードメチラート 溶媒メチルアルコール

$$C = 0.7565 \quad l = 2\text{dm.} \quad \alpha_D^{15} = - 0.248^\circ$$

$$[\alpha]_D^{15} = 16.39^\circ$$

I) シノメニン 1g を水 5cc に浮遊せしめ常に醋酸酸性に於てナトリウムアマルガムにて還元す。液を處理して F.p. 122° の針晶を得たり。溫湯に溶解し FeCl₃ に暗綠色を呈す。

比旋光度 溶媒メチルアルコール

$$C = 0.9270 \quad l = 1\text{dm} \quad \alpha_D^{21} = - 0.88 \quad [\alpha]_D^{11} = - 40.99^\circ$$

之を Dihydrothebainol($[\alpha]_D^{11} = - 44.73^\circ$)と混融すれば F.p. 111° (發泡)

分析

$$\text{物質 } 0.1395\text{g} \quad \text{CO}_2: 0.3535\text{g} \quad \text{H}_2\text{O}: 0.1093\text{g} \quad \text{C}: 69.11\% \quad \text{H}: 8.77\%$$

$$(C_{18}H_{24}NO_3)_2\text{H}_2\text{O} \text{ として} \quad \text{C}: 69.42\% \quad \text{H}: 8.74\%$$

分子量測定

A. Rast 氏法

物質	0.0021	Kampher	0.0494g	$\Delta = 13.0^\circ$	M = 566.8
..	0.0055	..	0.0110g	$\Delta = 22.0^\circ$	M = 625.0

B ランズベルグ氏法 溶媒 Aceton

物質	0.1848g	Vol	13.0	$\Delta = 0.055^\circ$	M = 586.7
(C ₁₈ H ₂₅ NO ₃) ₂ として					M = 606.4

ヨードメチラート 柱晶 F.p. 267°

比旋光度 溶媒メチルアルコール

$$C = 0.67 \quad l = 1 \quad \alpha_D^{25} = -0.37^\circ \quad [\alpha]_D^{25} = -55.22^\circ$$

之を Dihydrothebainoljodmethylat と混融すれば F.p. 264° に降下す。

シノメニンのクレメンゼン還元

シノメニンを近藤落合の處報(藥學雜誌 **53S**, 1020)に従つて還元終了後, 苛性ソーダを加へ Desoxytetrahydrosinomenin を析出せしめ之をエーテルにて充分振盪し, エーテルに轉溶せしめたる後水性溶液に鹽化アンモンを加へ更にエーテルにてふりエーテル溶液を濃縮すれば F.p. 138° の柱晶を得. ヨードメチラート F.p. 265-70° なり. 之を Desmethoxydihydrosinomeninol と混融するも變化なし. 沃度メチラート又然り.

シノメニンのターフェル氏電解還元

鹽酸シノメニン 2g を 50% 硫酸 40cc に溶解し之を陰極溶液となし, アマルガム化鉛板を陰極として還元す, 16V, N.D. 10A/dm² 還元終了後苛性加里を加へ析出し来る結晶をアセトンより再結晶せしむれば F.p. 150-51 (發泡)の板晶を生ず. 沃度水素酸鹽 針狀 F.u.Z. 250-51° 之を Desoxytetrahydrosinomenin と混融するも變化なし.

母液を充分エーテルにて振盪し Desoxytetrahydrosinomenin を除去し, 水性溶液に鹽化アンモンを加へ更にエーテルにて振り, エーテル殘渣をアセトンより再結晶するに F.p. 156-57° の柱晶を生ず, フェノール性明かに鹽化鐵に暗綠色を呈す.

比旋光度 溶媒メチルアルコール

$$C = 1.350 \quad l = 1 \text{ dm.} \quad \alpha_D = \pm 0$$

分析

物質	0.1153g	CO ₂	0.2955g	H ₂ O	0.0828g	C: 69.2%	H: 8.39%
C ₁₈ H ₂₅ NO ₃ 1/2 H ₂ O として						C: 69.2%	H: 8.39%

分子量測定 Rast 氏法による.

物質	0.0171g	Kampher	0.0808g	$\Delta = 23^\circ$	M = 368
C ₁₈ H ₂₅ NO ₃ 1/2 H ₂ O として理論數					M = 321.2

ヨードメチラート. 柱狀 F.p. 219-20°

比旋光度

$$C = 1.350$$

$$l = 1\text{dm.}$$

$$\alpha = \pm 0$$

之を Dihydrosinomenin のナトリウムアマルガム還元にあける C) 及び D) の成績體のヨードメチラートと混融すれば降下認め難き場合、又 $1-0.5^\circ$ の降下を示し明かならず。

セミカルバジッドの作用。

物質 0.5g を 10% 醋酸 5cc にとり、鹽酸セミカルバチット 0.5g 醋酸ソーダ 0.5g を加へ常法によりて處理す。回收したる鹽基性物質はアセトンより柱狀に析出し、F.p. $156-7^\circ$ 原物質と混融するも變化なし。沃度メチラート又然り。

ヨードメチラート F.p. $221-24^\circ$

分析 ($95-100^\circ$ に乾燥)。

物質 0.1565g CO_2 : 0.2918g H_2O : 0.0975g C: 50.85% H: 6.97%

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ C: 51.22% H: 6.34%

Dihydrosinomenin のナトリウムアマルガム還元より得たる三種の phenol B), C), D) 及び Tafel 還元によりて得たる phenol の Clemmensen 還元。

近藤落合の處報 (藥學雜誌 538, 1020) に従ひシノメニンと全く同様に處理す。反應液を處理して得らるる鹽基性物質はアセトンより板狀に析出し F.p. 150° (發泡) F.p. 285° のヨードメチラート及び F.p. $250-51^\circ$ の針狀沃度水素酸鹽を生ず。本鹽基を Desoxytetrahydrosinomenin と混融するも變化なし。

モノメチルシノメニンの接觸還元。

モノメチルシノメニン 4.5g を稀醋酸溶液となし 40cc に薄む。之に Tierkohle 0.5g 1% PdCl_2 溶液 4cc を加へ水素下に Schütteln す。水素吸收量 ca. 330cc.

液を濾別し炭酸カリを加へ析出する鹽基をクロロホルムに轉溶、クロロホルム殘渣をエーテルにて浸出すれば舍利別狀物質を残す。之をアルコール、アセトン、ベンツォール等にて處理するも結晶せしむる能はず。

鹽酸鹽   プリズム   融點 150° (發泡)

結晶水: 100° Vakum にて乾燥す。

Sub.: 0.9840g H_2O : 0.0157 H_2O : 8.67%

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ として理論數 H_2O : 8.64%

分析 (無水物)

Sub.: 0.1683g AgCl : 0.0633 Cl: 9.31%

Sub.: 0.1065g CO_2 : 0.2434g H_2O : 0.0678g C: 62.41% H: 7.13%

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ として

理論數 C: 62.88% H: 7.39% Cl: 9.29%

實驗數 C: 62.41 H: 7.13% Cl: 9.31%

セミカルバツォーン: 針晶 融點 220° (發泡)

物質: 0.0924g N_2 : 10.3cc 768mm. 15° N: 13.3%

$C_{21}H_{30}N_4O_4$ として理論数

N: 13.9%

デスオキシテトラヒドロシノメニンメチルエーテル.

ジヒドロメチルシノメニンの鹽酸鹽を汞化亞鉛末及び濃鹽酸にて還元す.

エーテルより舍利別狀物質を得. 結晶せず.

鹽酸鹽, ブローム水素酸鹽共に結晶せず. 沃度水素酸鹽針狀に結晶す.

結晶水 110° に恒量となす.

物質 0.1197g	H_2O : 0.0049g	H_2O : 4.09%
物質 0.1344g	„ : 0.0053g	„ : 3.94%
物質 0.1308g	„ : 0.0052g	„ : 3.98%
$C_9H_{27}NO_2 \cdot HJ \cdot H_2O$ として理論数		H_2O : 4.02%

分析(無水物)

物質 0.1148g	CO_2 : 0.2223g	H_2O : 0.0695g	C: 52.83%	H: 6.77%
„ 0.1291g	CO_2 : 0.2435g	H_2O : 0.0771g	C: 52.09%	H: 6.68%
„ 0.1254g	AgJ: 0.0677g	J: 29.2%		
$C_{19}H_{27}NO_2 \cdot HJ$ として		C: 53.1%	H: 6.57%	J: 29.57%
(平均)實驗數		C: 52.47%	H: 6.73%	J: 29.2%

Diazoreakt. neg.

沃度メチラート F.p. $256-57^\circ$ (發泡)

Desoxytetrahydrosinomeninmethyljodmethylat.

Desoxytetrahydrosinomenin 2g を過剰の 10%ナトロニに浮游せしめ $50-60^\circ$ に加温しはげしく攪拌しつつヂメチル硫酸 6g を除々に滴下す. 液は次第に赤色を帯び結晶溶解す. 攪拌加温約一時間の後液を濾過, 濾液に沃度加里を加へて放置すれば白色柱晶析出し来る. 之を Absaugen し. 水から再結晶す. F.p. $257-9^\circ$ (發泡).

物質 0.1062g	CO_2 : 0.2093	H_2O : 0.0647%	C: 53.77%	H: 6.82%
物質 0.1115g	AgJ: 0.0594g	J: 28.79%		
$C_{19}H_{27}NO_2 \cdot CH_3J$ として		C: 54.05%	H: 6.81%	J: 28.55%
$C_{18}H_{25}NO_2 \cdot CH_3J$ として		C: 53.15 „	H: 6.58 „	J: 29.57 „
實驗數		C: 53.77 „	H: 6.82 „	J: 28.79 „

之を Desoxytetrahydrosinomeninmethyläther と混融するも變化なく Desoxytetrahydrosinomeninjodmethylat と混融すれば 246° に降下す.

物質 0.1566g	AgJ: 0.1614g	CH_3O : 13.64%
$C_{19}H_{25}NO_2J$ として		CH_3O : 7.23 „
$C_{20}H_{30}NO_2J$ „		$2CH_3O$: 14.0 „

比旋光度

メチルシノメニン

0.972g を Aceton にとかし 20cc とす. $l = 2\text{d.m}$

$$\alpha_{14} = -0.87^\circ \quad [\alpha]_D^{14} = -44.12^\circ$$

デヒドロメチルシノメニン鹽酸鹽(結晶水含有).

0.2140g を水にとかし 20cc とす. $l = 2\text{d.m}$

$$\alpha_{14} = +0.75^\circ \quad [\alpha]_D^{14} = +35.05^\circ$$

デスオキシテトラヒドロシノメニンメチルエーテル沃度水素酸鹽(無水物).

0.1318g を水 20cc にとかす. $l = 2\text{dm}$

$$\alpha_{14} = +0.25^\circ \quad [\alpha]_D^{14} = +20.53^\circ$$

Desoxykodein.

Freund [J. pr. ch, **101**, 26] の處方に従つて作る. F.p. 126-27°

比旋光度 (アルコール溶液)

$$C = 2.590 \quad l = 1\text{dm} \quad t = 23^\circ \quad \alpha = +2.8^\circ$$

$$[\alpha]_D^{23} = +108.1^\circ$$

Desoxydihydrokodein [B. **40**, 3363] (Knerr & Wäntig).

3g Desoxykodein を 300cc の無水アルコールに溶かし煮沸しつつ金屬ナトリウム 16g を加へて還元し, 少量の水, 鹽化アンモンを加へて苛性アルカリを中和し, 減壓下にアルコールを溜去し, 更に多量の水を加へ, 加温し濾過す. 結晶性沈澱をアセトンより再結晶す. 板晶 F. 132° (發泡).

沃度水素酸鹽 淡黄色

コードメチラート

鹽酸鹽 155° に發泡す.

比旋光度(アルコール溶液).

前後三回の製造によるもの一定ならず(F.P. 132°).

$$a. \quad C = 2.409 \quad l = 2\text{dm.} \quad t = 24^\circ \quad \alpha = +0.20^\circ$$

$$[\alpha]_D^{24} = +4.15^\circ$$

$$b. \quad C = 1.977 \quad l = 1\text{dm.} \quad t = 13^\circ \quad \alpha = +0.17^\circ$$

$$[\alpha]_D^{13} = +8.59^\circ$$

$$c. \quad C = 2.18 \quad l = 1\text{dm.} \quad t = 15^\circ \quad \alpha = -0.32^\circ$$

$$[\alpha]_D^{15} = -14.7^\circ$$

Desoxydihydrokodein の接觸還元.

物質 0.8g, 1% PdCl_2 : 3cc. Tierkohle 0.5 を水素中に Schütteln す. 水素吸分量 75cc. 液を filtrieren し, NH_3 にて中和. 沈澱をアセトンより再結晶す. 板晶 F. 150-51° 之を Dihydrothebainan と混融するも變化なし. 沃度水素酸鹽, 針晶 F. 250-51°

比旋光度(アセトン溶液)

$$l = 1\text{dm.} \quad t = 25^\circ \quad C = 1.245 \quad \alpha = -0.6^\circ$$

$$[\alpha]_D^{25} = -48.2^\circ$$

α -Dihydrodesoxykodein (Freund J. pr. Ch. **101**, 21 の處方によつて作る・無晶形)の Tafel 電解還元・

物質 2g を 25%硫酸に溶解し、之を陰極液とし、精製鉛を陰極として電解還元す。8時間後、液を濾過し、アンモニヤを加へて析出し來る鹽基をアセトンより再結晶す。F. 149-51° (發泡)・沃度水素酸鹽 F. 250-51°

之を Dihydrothebainan と混融するも變化なし。

山茶サポニン(Camellia Saponin)就て(第二報)

青 山 新 次 郎

余は前報(本誌 **560**, 958. これを第一報とす)に於て山茶サポニンよりアラビノゼフェニルオサーズンを認むべきものを得たるも、パラブロムフェニルヒドラツォンとして證明し得ざりしことよりサポニン中アラビノーゼは分子結合物として存在するとし $C_{47}H_{74}O_{20} \cdot 2C_6H_{10}O_5$ なる式を提出したり。

然るにバナックスサポニンの組成(青山、本誌 **569**, 678)研究に際しアラビノーゼは加水分解後の糖を更に分解する事によりてよくデフェニルヒドラツォンとして證明し得たるにより此方法を山茶サポニンに應用したり。

其結果による時は明らかにアラビノーゼを證明し得たる 故にアラビノーゼは複糖の形に於て存在するものにして従つてサポニンの分子式は $C_{57}H_{10}O_{28} \cdot 2H_2O$ ならざるべからず。

尙これを確證するためにグルコース及アラビノーゼ抜き糖残渣に就き Krüger-Tollens-Kröber 法により、次に Berthrand 法により アラビノーゼ含量と遊離の糖(還元能)を比較したるに前者の量は後者に 2 倍し且稀硫酸と加熱するに漸次アルカリ銅液の還元力を増加し明らかに複糖の存在を證明し得たり。

本研究に際し厚教を得たる西崎博士及村山博士及熱心に助力せられたる野崎三郎君に對し謹謝す。

實 驗 之 部

アラビノーゼの證明

山茶サポニン 10g を 40%アルコール製の 4%硫酸にて 5 時間加熱し析出せるサポゲニンを去り濾液より常法によりて得たるアルコール可溶性部分を更に同様